Anknüpfung an die letzte VL

Ausgangspunkt: überdämpfte Langevin-Gl. mit Wechselwirkung

$$\dot{\underline{r}}_i = -\frac{1}{\gamma m}\underbrace{\nabla_i U(\{\underline{r}^N\},t)}_{\text{Beitrag der konservativen Kräfte}} + \underbrace{\frac{1}{\gamma m} \underline{f}_i(t)}_{\text{Zufallskräfte}}$$

$$= -\frac{D}{k_BT}\nabla_i U(\{\underline{r}^N\},t) + D\,\underline{f}_i(t)$$

Ablesen der Kramers-Moyal-Koeffizienten ... Smoluchowski-Gleichung

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial t}P(\{\underline{r}^N\},t) - D\sum_{i=1}^{N} \nabla_i\Big(\nabla_i + \underbrace{\beta}_{\frac{1}{k_BT}} \nabla_i U(\{\underline{r}^N\},t)\Big)P(\{\underline{r}^N\},t)}$$

Ziel der DDFT

Gleichung für

$$\rho(\underline{r}_1,t) = N\int d\underline{r}_2 \cdots \int d\underline{r}_N\, P(\{\underline{r}^N\},t)$$

$$\left(\int d\underline{r}_1 \; \rho(\underline{r}_1, t) = N \right)$$

Integriere die Smoluchowski-Gl.

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{N} \rho(\{\underline{r}^N\}, t)$$

$$= D \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \sum_{i=1}^{N} \nabla_i \left(\nabla_i P + \beta P \nabla_i U \right)$$

schreibe $D \sum_{i=1}^{N} \nabla_i \left(\nabla_i P + \beta P \nabla_i U \right) = - \sum_{i=1}^{N} \nabla_i \cdot \underline{J}_i$

mit $\underline{J}_i = -D \left(\nabla_i P + \beta P \nabla_i U \right)$

$$\Rightarrow \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{r}, t)$$

$$= - \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \; \underline{J}_1 (\{\underline{r}^N\}, t) \quad \Big\} \; 1$$

$$- \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \sum_{i=2}^{N} \nabla_i \cdot \underline{J}_i (\{\underline{r}^N\}, t) \quad \Big\} \; 2$$

Term 2 fällt komplett weg! (siehe letzte VL!)

Für jeden Teilchen $2, \ldots, N$ ist der Strom am Rand gleich Null $\quad \underline{J}_i \big|_{\text{Rand}} = 0$

Betrachte ①:

$$-\nabla_1 \cdot \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \, \underline{J}_1(\{\underline{r}^N\}, t)$$

$$= -\nabla_1 (-1) D \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \left(\nabla_1 P + \beta P \nabla_1 U \right)$$

$$= +D \nabla_1^2 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \, P$$
$$+ D\beta \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \, P \nabla_1 U(\{\underline{r}^N\}, t)$$

$$= +D \frac{1}{N} \nabla_1^2 \, \rho(\underline{r}_1, t)$$
$$+ D\beta \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \, P \nabla_1 U(\{\underline{r}^N\}, t)$$

<u>Ansatz für die potentielle Energie</u>

(*) $U(\{\underline{r}^N\}, t)$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i} u(\underline{r}_i, \underline{r}_j)$$ Paarwechselwirkung (symmetrisch)

$$+ \sum_{i=1}^{N} \Phi^{ext}(\underline{r}_i, t)$$ externes Potential

$\boxed{\text{beachte: } \nabla_1 \sum_{i=2}^{N} \Phi^{ext}(r_i,t) = 0 \text{ !}}$

Damit folgt für ①:

$$
① = + \frac{D}{N} \nabla_1^2 \rho(r_1,t) + \beta D \nabla_1 \int dr_2 \ldots \int dr_N \, P \, \nabla_1 \Phi^{ext}(r_1,t) + \beta D \nabla_1 \int dr_2 \ldots \int dr_N \, P \, \nabla_1 \underbrace{\sum_{j=2}^{N} u(r_1, r_j)}_{N-1 \text{ Terme!}}
$$

Annahme: Jeder dieser $N-1$ ~~Be~~ Terme liefert denselben Beitrag zum Integral !

Damit:

$$
① = \frac{D}{N} \nabla_1^2 \rho(r_1,t) + \frac{D}{N} \beta \nabla_1 \rho(r_1,t) \nabla_1 \Phi^{ext}(r_1,t) + (N-1) \beta D \nabla_1 \int dr_2 \ldots \int dr_N \, P \, \nabla_1 u(r_1, r_2)
$$

Wir benutzen nun die Definition der zeitabhängigen Zweiteilchendichte

$$\rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) = N(N-1)\int d\underline{r}_3 \dots \int d\underline{r}_N \, P(\{\underline{r}^N\}, t)$$

damit läßt sich schreiben:

$$\int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \, P(\{\underline{r}^N\}, t) \, \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$$

$$= \int d\underline{r}_2 \left(\int d\underline{r}_3 \dots \int d\underline{r}_N \, P(\{\underline{r}^N\}, t) \right) \underbrace{\nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2)}_{\text{unabhängig von } \underline{r}_3, \dots, \underline{r}_N \text{!}}$$

$$= \frac{1}{N(N-1)} \int d\underline{r}_2 \, \rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) \, \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$$

Damit:

$$(1) = \frac{1}{N} D \Big(\nabla_1^2 \rho(\underline{r}_1, t) + \beta \nabla_1 \rho(\underline{r}_1, t) \nabla_1 \phi^{ext}(\underline{r}_1, t) + \beta \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \, \rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \Big)$$

Kombiniere das mit der linken Seite der integrierten Smoluchowski-Gl.

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r}_1,t) = D\left(\nabla_1^2\rho(\underline{r}_1,t) + \beta\nabla_1\rho(\underline{r}_1,t)\nabla_1\phi^{ext}(\underline{r}_1) + \beta\nabla_1\int d\underline{r}_2\,\rho^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2,t)\nabla_1 u(\underline{r}_1,\underline{r}_2)\right) \quad (*)}$$

(*) ist die integrierte Smoluchowski-Gleichung — exakt!

Aber:

Was ist $\rho^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2,t)$??

Hierarchie-Problem: (BWGL)

Die Bewegungsgleichung für die reduzierte (integrierte) Größe $\rho(\underline{r}_1,t)$ enthält die nächst höhere Funktion $\rho^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2,t)$.

~~A~~ Analog würde die BWGL für $\rho^{(2)}$ die Funktion $\rho^{(3)}$ enthalten usw.!

$\Rightarrow$ man braucht eine

"Abschlussbedingung" ("Closure")

für $\rho^{(2)}$!

Konkret: Zusammenhang $\rho^{(2)} \leftrightarrow \rho^{(1)}(\underline{r},t)$

Idee der Dynamischen Dichtefunktionaltheorie (DDFT)

Adiabatische Näherung:

setze für jede Zeit t: $\rho^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2,t) = \rho^{(2)}_{eq}(\underline{r}_1,\underline{r}_2)$

wobei $\rho^{(2)}_{eq}(\underline{r}_1,\underline{r}_2)$:

Zweiteilchendichte eines Gleichgewichtssystems mit

$$\rho_{eq}(\underline{r}_1) = \rho(\underline{r}_1,t)$$

Interpretation dieser Näherung:

In jedem Zeitschritt ist das System in einem lokalen Gleichgewicht, das durch ~~das~~ das instantane Dichtefeld $\rho(\underline{r}, t)$ beschrieben wird:

Da sich das System lokal stets im Gleichgewicht befindet, können wir Resultate aus der statischen Dichtefunktionaltheorie übernehmen!

Konkret benutzen wir folgende Summenregel: (hier ohne Herleitung)

$$\boxed{\int d\underline{r}_2\, \rho^{(2)}_{eq}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)\, \nabla \overset{\text{Paarpotential}}{U(\underline{r}_1, \underline{r}_2)} = -k_B T\, \rho_{eq}(\underline{r}_1)\, \nabla_1 c^{(1)}(\underline{r}_1)}$$

mit $c^{(1)}(\underline{r}_1) = -\beta \dfrac{\delta F^{exc}[\rho]}{\delta \rho(\underline{r}_1)}$

Damit können wir die exakte integrierte Smoluchowski-Gl. (*) wie folgt

Schreiben:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r}_1,t) = D\Big[\nabla_1^2\rho(\underline{r}_1,t) + \beta\nabla_1\rho(\underline{r}_1,t)\nabla_1\Phi^{\mathrm{ext}}(\underline{r}_1) + \beta\nabla_1\rho(\underline{r}_1,t)\nabla_1\frac{\delta F^{\mathrm{ex}}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r}_1,t)}\Big] \quad (**)$$

Dabei ist $F^{\mathrm{ex}}[\rho]$ der Wechselwirkungsbeitrag des Funktionals der Freien Energie!

<u>Beachte</u>:

→ Die einzige dynamische Variable ist jetzt $\rho(\underline{r}_1,t)$ $\longleftrightarrow$ Hierarchieproblem formal gelöst

Aber: Nun ist Ansatz für $F^{\mathrm{ex}}[\rho]$ („Preis") notwendig!

An dieser Stelle ist der Erfahrungsschatz aus der stat. DFT wichtig!

Beispiel: Mean-field-DFT, Störungstheorie, Fundamental-measure ...

Schreibe (**) noch etwas um

Benutze (aus der stat. DFT)

$$F[\rho] = F^{id}[\rho] + F^{ex}[\rho] + \int d\underline{r}_1\, \rho(\underline{r}_1)\, \phi^{ext}(\underline{r}_1)$$

volle Funktional der freien Energie

$$= k_B T \int d\underline{r}_1\, \rho(\underline{r}_1) \left(\ln(\lambda^3 \rho(\underline{r}_1)) - 1 \right)$$

$$+ F^{ex}[\rho] + \int d\underline{r}_1\, \rho(\underline{r}_1)\, \phi^{ext}(\underline{r}_1)$$

Man kann leicht zeigen, dass sich (**) formulieren lässt als:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{r}_1, t) = D\, \nabla_1 \rho(\underline{r}_1, t)\, \nabla_1 \left(\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\underline{r}_1, t)} \right)}$$

Schlüssel-Gleichung der DDFT!

Bemerkungen

- Die Tatsache, dass hier eine freie Energie (Gleichgewichtsgröße!) vorkommt, zeigt implizit, dass wir adiabatisch genähert (d.h. lokales Gleichgewicht angenommen) haben!

- Die DDFT kann formal umgeschrieben werden als Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r},t) + \nabla\cdot\underline{j} = 0$$

$$\text{mit } \underline{j} = -D\,\rho(\underline{r},t)\,\nabla\frac{\delta F[\rho]}{\delta\rho}$$

$$= -D\,\rho(\underline{r},t)\,\nabla\mu(\underline{r},t)$$

Interpretation:

Strom wird hier durch Inhomogenität des chemischen Potentials μ erzeugt!

(im Gleichgewicht gilt streng $\mu(\underline{r},t) = \mu = \text{const}$)

- Die Tatsache, dass wir die DDFT als Kontinuitätsgleichung schreiben können, zeigt auch dass

$$\underbrace{\int d\underline{r}\, \rho(\underline{r},t)}_{=N} \quad \text{erhalten ist!}$$

(im Gegensatz zur stat. DFT, wo meist großkanonisch gearbeitet wird

$\Omega[\rho]$ bei konst. $\mu, V, T \Rightarrow N$ ist Fluktuationsgröße)

- Für den Spezialfall $F^{ex}[\rho]=0$

(keine Wechselwirkungen) und

$\phi^{ext}=0$ reduziert sich die

DDFT-Gl. auf die bekannte Diffusions-Gl.

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r},t) = D\,\nabla^2\rho(\underline{r},t)$$

- Erinnerung:
  DDFT-Gl. wurde hergeleitet für überdämpftes System — sie ist also geeignet für viele Kolloidsysteme

  aber nicht (jedenfalls nicht a priori) für atomare/molekulare Fluide!

  da dort typischerweise kein Lösungsmittel und damit keine Dämpfung vorhanden ist!

- Adiabat. Approximation
  Gültigkeit unklar!
  Test z.B. durch Brown'sche Dynamik-Computersimulation